Умножим первое из них на ψ_n^*, а второе — на ψ_m и вычтем почленно друг из друга; это дает

$$(E_m - E_n)\psi_m\psi_n^* = \frac{\hbar^2}{2m}(\psi_m\Delta\psi_n^* - \psi_n^*\Delta\psi_m) = \frac{\hbar^2}{2m}\operatorname{div}(\psi_m\nabla\psi_n^* - \psi_n^*\nabla\psi_m).$$

Если теперь проинтегрировать обе стороны уравнения по всему пространству, то правая сторона, будучи преобразована по теореме Гаусса, обратится в нуль, и мы получим

$$(E_m - E_n)\int \psi_m\psi_n^* dV = 0,$$

откуда, ввиду предполагаемого $E_m \neq E_n$, следует искомое соотношение ортогональности

$$\int \psi_m\psi_n^* dV = 0.$$

§ 20. Вариационный принцип

Уравнение Шредингера в общем виде $\hat{H}\psi = E\psi$ может быть получено из вариационного принципа

$$\delta\int \psi^*(\hat{H} - E)\psi\, dq = 0. \tag{20,1}$$

Ввиду комплексности ψ варьирование по ψ и ψ^* можно производить независимо. Варьируя по ψ^*, имеем

$$\int \delta\psi^*(\hat{H} - E)\psi\, dq = 0,$$

откуда, ввиду произвольности $\delta\psi^*$, получаем искомое уравнение $\hat{H}\psi = E\psi$. Варьирование по ψ не дает ничего нового. Действительно, варьируя по ψ и воспользовавшись эрмитовостью оператора $\hat{H}$, имеем

$$\int \psi^*(\hat{H} - E)\delta\psi\, dq = \int \delta\psi(\hat{H}^* - E)\psi^*\, dq = 0,$$

откуда получается комплексно сопряженное уравнение $\hat{H}^*\psi^* = E\psi^*$.

Вариационный принцип (20,1) требует безусловного экстремума интеграла. Его можно представить в другом виде, рассматривая E как множитель Лагранжа в задаче об условном экстремуме

$$\delta\int \psi^*\hat{H}\psi\, dq = 0 \tag{20,2}$$

при дополнительном условии

$$\int \psi\psi^*\, dq = 1. \tag{20,3}$$

Минимальное (при дополнительном условии (20,3)) значение интеграла (20,2) представляет собой первое из собственных зна-

чений энергии, т. е. энергию E_0 нормального состояния. Осуществляющая этот минимум функция ψ есть соответственно волновая функция ψ_0 нормального состояния [1]). Волновые же функции ψ_n ($n > 0$) следующих стационарных состояний соответствуют лишь экстремуму, а не истинному минимуму интеграла.

Для того чтобы получить из условия минимальности интеграла (20,2) волновую функцию ψ_1 и энергию E_1 следующего после нормального состояния, надо допускать в качестве конкурирующих функций ψ только те, которые удовлетворяют не только условию нормировки (20,3), но и условию ортогональности к волновой функции ψ_0 нормального состояния $\int \psi\psi_0 dq = 0$. Вообще, если известны волновые функции $\psi_0, \psi_1, \ldots, \psi_{n-1}$ первых n состояний (состояния расположены в порядке возрастания их энергий), то волновая функция следующего состояния осуществляет минимум интеграла (20,2) при дополнительных условиях:

$$\int \psi^2 dq = 1, \quad \int \psi\psi_m dq = 0, \quad m = 0, 1, 2, \ldots, n-1. \qquad (20,4)$$

Приведем здесь некоторые общие теоремы, которые могут быть доказаны на основании вариационного принципа [2]).

Волновая функция ψ_0 нормального состояния не обращается в нуль (или, как говорят, не имеет узлов) ни при каких конечных значениях координат [3]). Другими словами, она имеет одинаковый знак во всем пространстве. Отсюда следует, что волновые функции ψ_n ($n > 0$) других стационарных состояний, ортогональные к ψ_0, непременно имеют узловые точки (если ψ_n — тоже постоянного знака, то интеграл $\int \psi_0\psi_n dq$ не может обратиться в нуль).

Далее, из факта отсутствия узлов у ψ_0 следует, что нормальный энергетический уровень не может быть вырожденным. Действительно, предположим противное, и пусть ψ_0, ψ_0' — две различные собственные функции, соответствующие уровню E_0. Всякая линейная комбинация $c\psi_0 + c'\psi_0'$ тоже будет собственной функцией; но, выбирая соответствующим образом постоянные c, c', всегда можно добиться обращения этой функции в нуль в любой заданной точке пространства, т. е. мы получили бы собственную функцию с узлами.

---

[1]) Ниже в этом параграфе мы будем считать волновые функции ψ вещественными, каковыми их всегда можно выбрать (если нет магнитного поля).

[2]) Доказательство теорем (см. также следующий параграф) о нулях собственных функций можно найти в книгах: *М. А. Лаврентьев* и *Л. А. Люстерник*, Курс вариационного исчисления, гл. IX, Гостехиздат, 1950; *Р. Курант*, *Д. Гильберт*, Методы математической физики, том I, гл. VI, Гостехиздат, 1951.

[3]) Эта теорема (как и дальнейшие следствия из нее), вообще говоря, несправедлива для волновых функций систем, состоящих из нескольких тождественных частиц (см. конец § 63).

Если движение происходит в ограниченной области пространства, то на границе этой области должно быть $\psi = 0$ (см. § 18). Для определения уровней энергии нужно найти из вариационного принципа минимум интеграла (20,2) при этом граничном условии. Теорема об отсутствии узлов у волновой функции нормального состояния гласит здесь, что ψ_0 не обращается в нуль нигде внутри указанной области.

Отметим, что при увеличении размеров области движения все уровни энергии E_n уменьшаются; это следует непосредственно из того, что возрастание области увеличивает круг конкурирующих функций, осуществляющих минимум интеграла, в результате чего минимальное значение интеграла может только уменьшиться.

Выражение

$$\int \psi \hat{H} \psi \, dq = \int \left[-\sum_a \frac{\hbar^2}{2m_a} \psi \Delta_a \psi + U\psi^2 \right] dq$$

для состояний дискретного спектра системы частиц может быть преобразовано к другому виду, более удобному для фактического варьирования. В первом члене подынтегрального выражения пишем

$$\psi \Delta_a \psi = \operatorname{div}_a (\psi \nabla_a \psi) - (\nabla_a \psi)^2.$$

Интеграл от $\operatorname{div}_a (\psi \nabla_a \psi)$ по dV_a преобразуется в интеграл по бесконечно удаленной замкнутой поверхности, и поскольку на бесконечности волновые функции состояний дискретного спектра обращаются в нуль достаточно быстро, то этот интеграл исчезает. Таким образом,

$$\int \psi \hat{H} \psi \, dq = \int \left[\sum_a \frac{\hbar^2}{2m_a} (\nabla_a \psi)^2 + U\psi^2 \right] dq. \qquad (20,5)$$

§ 21. Общие свойства одномерного движения

Если потенциальная энергия частицы зависит только от одной координаты x, то волновую функцию можно искать в виде произведения функции от y, z на функцию только от x. Из них первая определяется уравнением Шредингера свободного движения, а вторая — одномерным уравнением Шредингера

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)] \psi = 0. \qquad (21,1)$$

К таким же одномерным уравнениям приводится, очевидно, задача о движении в поле с потенциальной энергией $U(x, y, z) = U_1(x) + U_2(y) + U_3(z)$, разбивающейся на сумму функций, каждая из которых зависит только от одной из координат. В § 22—24 мы рассмотрим ряд конкретных примеров такого «одномерного»